

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550062

研究課題名(和文) 含窒素新規 共役系化合物の合成、物性および機能

研究課題名(英文) Novel N-Containing pi-Conjugated Compounds: Synthesis, Physical Properties, and Functions

研究代表者

山口 仁宏 (YAMAGUCHI, Yoshihiro)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：30200637

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：インドロ [3,2,1-jk] カルバゾール(IC)と 9,9'-ジフェニル-4,4', 5, 5'-ビスカルバゾール(DBC)を基本骨格とした新規含窒素 共役化合物の合成、物性の解明、機能開発を目的とした。合成物の発光特性を調べた結果、IC とその誘導体(三種)は、何れの誘導体も溶液状態で IC よりも発光極大波長が長波長シフトとし、量子収率の増大が見られた。固体状態における発光極大波長は、さらなる長波長シフトが観測されたが、量子収率は一種のみに増大が見られた。一方、DBC とその誘導体(二種)は、溶液状態・固体状態ともに誘導化での発光特性の向上は見られなかった。

研究成果の概要(英文)： The creation of highly fluorescent materials should be an urgent and significant subject. For this purpose, we designed the novel pi-conjugated compounds having indro[3,2,1-jk]carbazole (IC) and 9,9'-diphenyl-4,4',5,5'-biscarbazole (DBC) as a framework, synthesized them, and elucidated their photophysical properties and functions.

We investigated the photophysical properties of synthesized compounds. As a result, the bathochromic shift of the fluorescence maximum and the increase of quantum yield in three IC derivatives were observed by comparison with those of IC in solution state. In solid state, although the further bathochromic shift of the fluorescence maximum of all IC derivatives were observed, the only one IC derivative showed the increase of quantum yield. On the other hand, neither of the bathochromic shift of the fluorescence maximum and the increase of quantum yield in two DBC derivatives were observed by comparison with those of DBC in solution and solid state.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：含窒素化合物 共役系 有機合成 物性 機能

1. 研究開始当初の背景

含窒素π共役系化合物は、医療品や農薬の開発分野において、QuinolineやIndoleに代表されるように、非常に重要な基本骨格となっている。また、近年ではCarbazole誘導体のように機能性材料化学の分野においても劇的にその重要性が増大している。

このような状況の下、本研究課題では、まず新規含窒素π共役系化合物として、2種類の化合物を分子設計した。すなわち、N-phenylcarbazoleの青色で示した部分を結合させたIndro[3,2,1-jk]carbazole (IC) とN-phenylcarbazoleを青色で示した部分で背中合わせに結合させたような形状の9,9'-Diphenyl-4,4',5,5'-biscarbazole (DBC)である。ここで、当研究室では、同一分子内に電子供与性の官能基あるいはユニット(ドナー)と電子吸引性の官能基あるいはユニット(アクセプター)を導入する修飾法、すなわち、ドナー・アクセプター修飾法が、発光特性の向上に有効であることも明らかにされた。

2. 研究の目的

そこで本研究では、より優れた発光材料の合成を目指し、ICとDBCおよびICとDBCを基本骨格とした新たなドナー・アクセプター型含窒素π共役系化合物の合成とその発光特性の解明を目的とした。具体的な目的化合物の構造は、IC誘導体としては、ドナーユニットを導入した**1**と**3**、アクセプターユニットを導入した**2**と**4**である。また、DBC誘導体としては、ドナー官能基を導入した**5**、アクセプター官能基を導入した**6**と**7**である。なお、DBC誘導体の比較化合物として、化合物**8**~**10**も考案した。

3. 研究の方法 4. 研究成果

まず、IC誘導体(**1**~**4**)の合成である。出発原料にカルバゾール**11**を用い、*o*-ブロモヨードベンゼン**12**を縮合させ、得られた化合物**13**について酢酸パラジウムを用いた閉環反応を行い、中心骨格ICの調製に成功した。

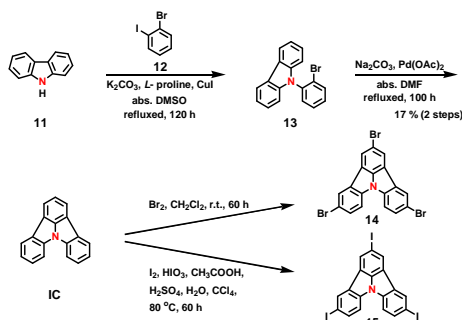


図1

そして、図1に示した条件でICを反応させることにより、トリブロモ体**14**とトリヨード体**15**を調製することが出来た。なお、

得られた**14**と**15**は、どちらも有機溶媒への溶解性が非常に悪く、精製が困難であったため、混合物のまま次の反応に用いた。得られたトリブロモ体**14**を用いて、目的化合物**1**と**2**の合成を行った(図2)。

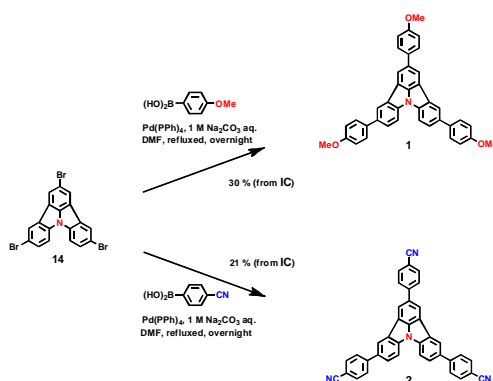


図2

すなわち、**14**とパラメトキシフェニルホウ酸の鈴木・宮浦クロスカップリング反応により、**1**がICから30%の収率で合成された。また、**14**とパラシアノフェニルホウ酸の鈴木・宮浦クロスカップリング反応により、**2**がICから21%の収率で合成された。

3の合成には*p*-エチルアニソール**18**が必要となるので、まずその調製を行った。得られた*p*-エチルアニソール**18**は、先程調製したトリヨード体**15**との菌頭・萩原アセチレンカップリング反応を行った。その結果、目的化合物**3**が、中心骨格ICから2段階、26%の収率で得られた(図3)。

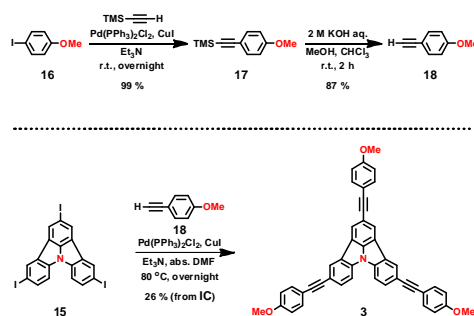


図3

目的化合物**4**の合成は、目的化合物**3**の合成と同様の方法、すなわちトリブロモ体**14**と4-エチルベンズニトリルとの菌頭・萩原アセチレンカップリング反応を試みたが、複雑な生成物を与え、目的化合物**4**はほとんど得られなかった(図4、**14** → **4**)。そこで、カップリング反応の組み合わせを逆にした合成経路を検討した。すなわち、トリブロモ体**14**とトリメチルシリルアセチレンの菌頭カップリング反応、それに続くアルカリ化水分解反応により末端アセチレン誘導体**20**を調製した。そして、最後に*p*-ヨードベンズニトリル**21**との菌頭・萩原アセチレンカップリング反応を行った。その結果、望む目的

化合物 **4** が 56% の収率で得られた (図 4、**14** → **19** → **20** → **4**)。

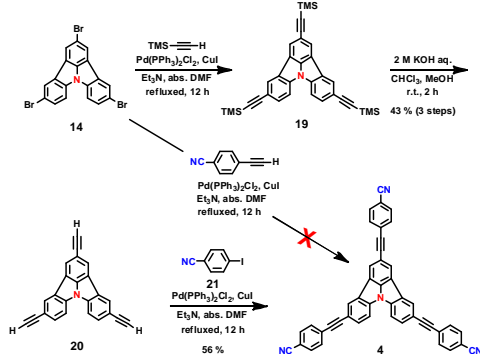


図 4

次に、DBC 誘導体 (**5** ~ **7**) の合成計画を図 5 に示した。すなわち、テトラブロム体を調製し、次にアニリン誘導体とのカルバゾール環形成反応を行うと言う計画である。そこで、この計画の鍵反応となるカルバゾール環形成反応の予備実験をかねて、まず、図 5 下部の方法で比較化合物 **8** ~ **10** の合成を行った。

出発原料は、市販の 2,2'-ジブロモビフェニル **22** である。これに、*p* 位に目的とする官能基を有するアニリン誘導体 **23** と **24** を用いて、それぞれ野崎らの条件で反応を行った (図 6 上部)。

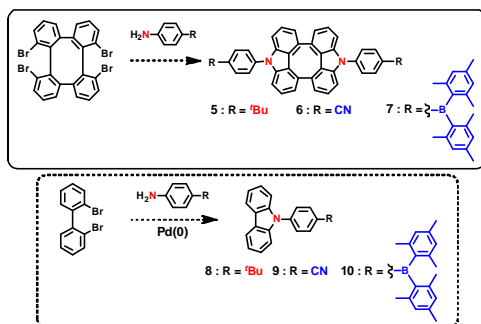
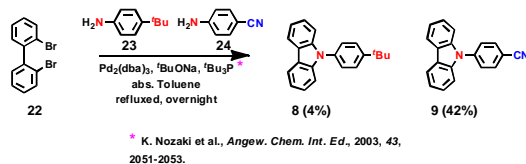


図 5

その結果、比較化合物 **8** と **9** を得ることが出来た。従って、DBC 誘導体の合成の鍵反応が望み通り進行することが確認されたので、当初の計画に従って合成を進める事にした。なお、比較化合物 **10** の合成は、この時点で相当するアニリン誘導体が入手できなかったので、図 6 上部に示した別ルートで行った。すなわち、カルバゾール **11** と *p*-ブロモヨードベンゼン **25** との縮合反応でブロム体 **26** を調製し、得られた **26** をリチオ化したのち、ジメシチルボランフロリド **27** を反応させることにより得ることが出来た。

DBC 誘導体 (**5** ~ **7**) の合成については、まず、テトラブロム体 **33** の調製を行った (図 7)。出発原料に *p*-ブロモアニリン **28** を用い、*N*-ブロモスクシンイミドを作用させ臭素化した。そして、得られた **29** のエタノール溶液に濃硫酸と亜硝酸ナトリウムを加え脱アミノ化を行い、1,3-ジブロモベンゼン **30** へと導いた。続いて、得られた **30** をリチオ化した後、ヨウ素化し、トリハロゲン体 **31**



* K. Nozaki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 43, 2051-2053.

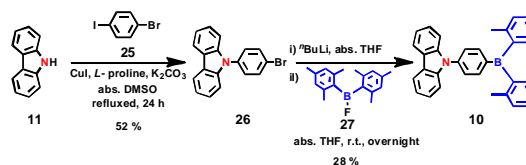
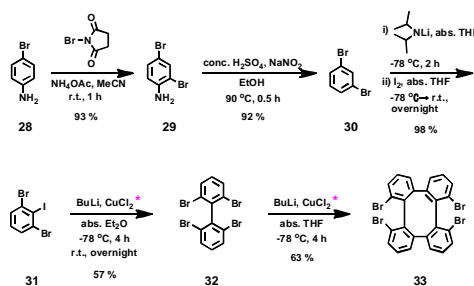


図 6

へと誘導した。トリハロゲン体 **31** は、伊与らの方法、すなわち、*m*-ブチルリチウムと 2 価の塩化銅を用いたホモカップリング反応を行い、2,2'-6,6'-テトラブロモビフェニル **32** へと導いた。さらに、得られた **32** は、溶媒を無水 THF に変えて、**31** から **32** の反応と同様の試薬を用いてホモカップリング反応を行った。その結果、中心骨格のテトラブロム体 **33** を調製することが出来た。



* M. Iyoda et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2001, 159-165.

図 7

目的化合物 **5** と **6** の合成は、それぞれの *p* 位に目的とするアクセプター官能基を有するアニリン (**23**、**24**) を用い、パラジウム触媒を用いた野崎らの条件に従ってカルバゾール閉環反応を行い、それぞれ 25% と 38% の収率で合成することが出来た (図 8)。

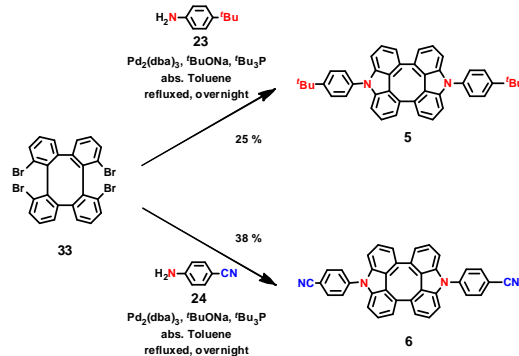


図 8

目的化合物 **7** の合成に関して、まず、予備実験と同様にハロゲン体 **34** を調製し、リチ

オ化したのち、ジメシチルボランフロリド **27** を反応させることにより合成することを考えた。しかし、前駆体となるハロゲン体 **34** の調製を試みたが、**34** を得ることは出来なかった。次に、ハロゲン体 **34** をニトロ体 **35** から誘導する事で考え、ニトロ体 **35** の調製を試みたが、**35** も得ることは出来なかった (図 9)。

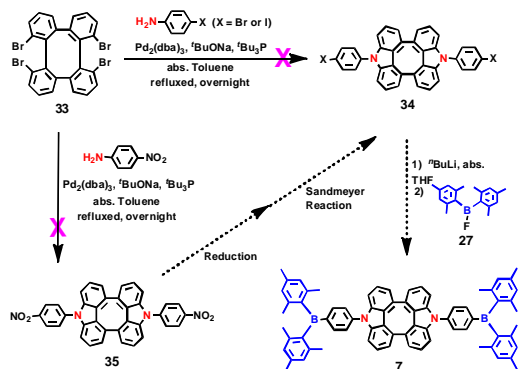


図 9

そこで、アニリン誘導体 **36** を調製し、目的化合物 **5** および **6** と同様に、テトラプロモ体 **33** とのカルバゾール環形成反応を行う合成経路を検討した (図 10)。

アニリン誘導体 **36** は、*p*-ブロモアニリン **28** から 38% で調製することが出来たので、野崎らの条件を用いてカルバゾール閉環反応を行った。しかしながら、現在の所、目的化合物 **7** の合成には至っていない。

以上、4 種の IC 誘導体および 2 種の DBC 誘導体の合成が完了したので、まず、それらの構造確認をした。ここでは例として、IC 誘導体 **4** と DBC 誘導体の **6** について説明する。図 11 に、IC 誘導体 **4** の $^1\text{H NMR}$ を示した。四角で囲った部分を拡大すると、ベンゾニトリル部のプロトン (e, f) が 7.7 ppm 付近に観測された。次に、中心の IC 骨格の各プロトンは、プロトン (a) が 8.30 ppm にシングレット、プロトン (b) が 8.34 ppm にダブルット、プロトン (c) が 7.84 ppm にダブルオブダブルット、そして、プロトン (d) が 7.94 ppm にダブルットとして観測された。従って、化合物 **4** が対称性の良い望む構造をしていることが確認できた。

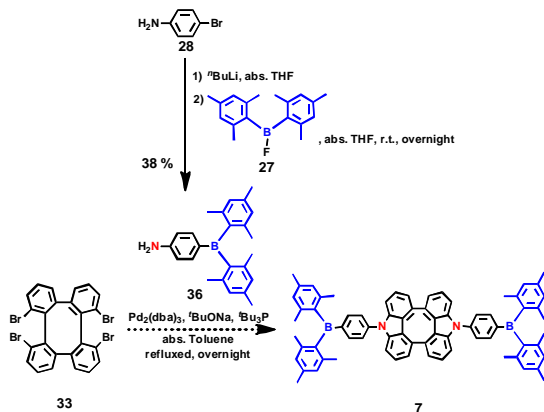


図 10

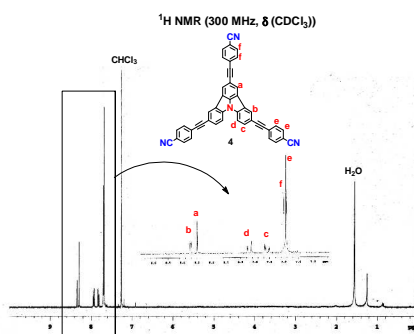


図 11

次に、図 12 に、DBC 誘導体 **6** の $^1\text{H NMR}$ を示した。四角で囲った部分を拡大すると、ベンゾニトリル部のプロトン (a, b) のシグナルがそれぞれ 7.74 ~ 8.00 ppm 付近に観測され、中心の DBC 骨格のプロトン (c, d, e) のシグナルが 7.16 ~ 7.48 ppm にかけて図に帰属したように、それぞれに考えられるカップリングパターンで観測された。以上の結果から、化合物 **6** もまた対称性の良い望む構造をしていることが確認できた。

合成した IC 誘導体と DBC 誘導体の発光特

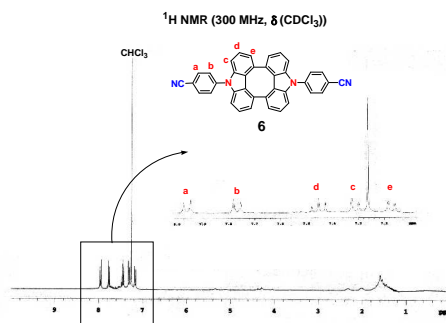


図 12

性について説明する。まず、IC 誘導体については、図 13 に、基本骨格 IC と IC 誘導体 (**1**, **3**, **4**) のクロロホルム溶液の蛍光スペクトルを示した。これらスペクトルから明らかなように、基本骨格 IC よりもドナーまたはアクセプターユニットを導入した IC 誘導体の方が優れた発光特性を示すことが分かった。特に、ドナーユニットを導入した **1** と **3** の発光極大波長 (λ_{em}) がより長波長にシフトし、蛍光量子収率 (Φ_f) も、基本骨格 IC はもちろんのこと、アクセプターユニットを導入した **4** よりも向上することがわかった。次に、DBC 誘導体については、DBC 誘導体 (**5**, **6**) と比較化合物 (**8**, **9**) の発光特性を比べた。図 17 に示したスペクトルから明らかなように、比較化合物であるカルバゾール誘導体 (**8**, **9**) に比べ、それらが背中合わせで縮環した構造を持つ DBC 誘導体 (**5**, **6**) の方がより長波長で発光し、大きな蛍光量子収率を示すことが分かった。

以上の結果に加え、固体状態での発光特性

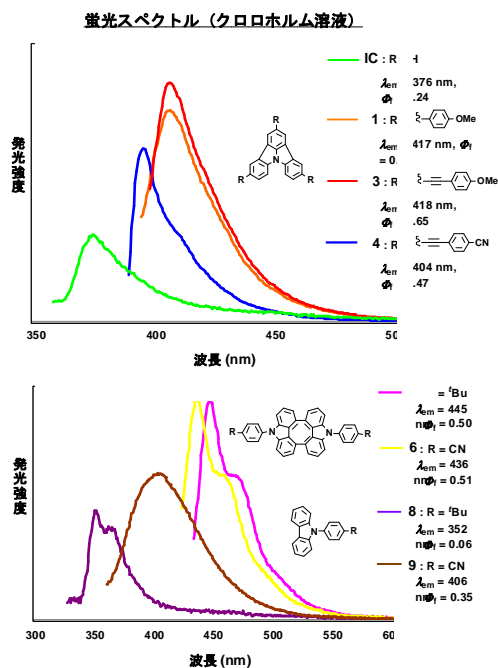


図 1 3

も加えて、表 1 にまとめた。表 1 から明らかのように、**IC** 誘導体において、先程も述べたように、いずれの誘導体も、クロロホルム溶液状態では基本骨格 **IC** よりも発光極大波長が長波長シフトし、蛍光量子収率の増大がみられた。固体状態では、発光極大波長がさらに長波長に観測されたが、蛍光量子収率については **3** のみに増大がみられた。一方、**DBC** 誘導体においては、クロロホルム溶液状態、固体状態ともにドナー・アクセプター修飾による明確な発光特性の向上は見られなかった。

表 1 各種誘導体の発光特性 (クロロホルム溶液状態、固体状態)

compound	CHCl ₃				Solid	
	λ_{abs} (nm)	log ϵ	λ_{em} (nm)	Φ_f	λ_{em} (nm)	Φ_f
IC	364	3.98	376	0.24	403	0.17
1	393	4.05	417	0.61	440	0.14
3	399	4.40	418	0.65	458	0.39
4	394	3.96	404	0.47	444	0.01

DBC	420	4.32	444	0.55	523	0.17
5	422	4.12	445	0.50	524	0.13
6	413	3.85	436	0.51	512	0.03

8	342	4.60	352	0.06	442	0.04
9	337	4.31	406	0.35	349	0.08

以上の結果は、DFT 計算による各々の骨格の最安定構造から次のように考えられる。まず **IC** 骨格は、赤い矢印の方向から見た側面図から明らかのように、ほぼ平面である。従って、ドナー・アクセプター修飾による骨格への電子的効果が有効であったと思われる (図 1 4 上部)。一方、**DBC** 骨格では、青矢印から見た側面図から明らかのように、二つのカルバゾール環が同一平面上になく、さらに *N*-フェニル基もそれぞれのカルバゾール環に対してねじれた状態になっている。従って、*N*-フェニル基への官能基導入による骨格への電子的効果が、殆どなかったと考えら

れ、期待した発光特性の向上が見られなかったと思われる (図 1 4 下部)。

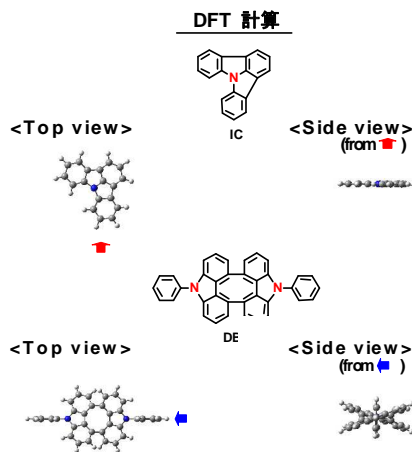


図 1 4

以上、本研究課題では、優れた発光材料の創製を目指し、**IC** と **DBC** を基本骨格とした新たな含窒素 π 共役系化合物を分子設計し、その合成に成功するとともにそれらの発光特性を明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

山口仁宏、天然物有機化学者がなぜ有機発光体?、化学 (化学同人)、査読無、2014、69 巻、2 号、32-37

[学会発表] (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 仁宏 (YAMAGUCHI, Yoshihiro)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号: 30200637